



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 198 58 141 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
C 08 L 51/04
C 08 L 51/06
C 08 F 265/06

⑯ Aktenzeichen: 198 58 141.6
⑯ Anmeldetag: 16. 12. 1998
⑯ Offenlegungstag: 21. 6. 2000

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑯ Erfinder:
Güntherberg, Norbert, Dr., 67346 Speyer, DE;
Wünsch, Josef Richard, Dr., 67105 Schifferstadt,
DE; Ittemann, Peter, Dr., 68623 Lampertheim, DE;
Knoll, Konrad, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Thermoplastische Formmassen

⑯ Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen und deren Verwendung zur Herstellung von Folien, Formkörpern und Fasern, enthaltend
(A) 5 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, eines kautschukartigen Ppropfcopolymerisats,
(B) 1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, eines weiteren Copolymerisats, und
(C) 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D), eines kautschukelastischen Blockcopolymerisats aus mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines aus vinylaromatische Monomere aufweisenden, eine Hartphase bildenden Blocks C_A und mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatische Monomere sowie ein Dien aufweisenden elastomeren, eine Weichphase bildenden Blocks $C_{B/A}$ und
(D) 0-300 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A) bis (C), eines Polycarbonats,
(E) 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.

DE 198 58 141 A 1

DE 198 58 141 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften auf der Basis von Ppropfcopolymeren und Blockcopolymeren.

5 Mischungen schlagzäher thermoplastischer Copolymeren auf der Basis vinylaromatischer Polymere und Ppropfkautschuke sind als sogenannte ABS- oder ASA-Polymerisate dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich. Auch Blends solcher ASA- bzw. ABS-Polymerisate mit anderen Thermoplasten, insbesondere Polycarbonaten sind bekannt.

10 Bedingt durch die Einführung immer schnellerer Verarbeitungsmaschinen wird von solchen Produkten insbesondere eine hohe Fließfähigkeit bei der Verarbeitung im Spritzguß und eine bruchlose Entformbarkeit gefordert. Bei der Formgebung durch Tiefziehen kommt es besonders auf eine hohe Bruchdehnung an.

15 Zur Optimierung dieser Eigenschaften werden in der Regel verschiedene Additive eingesetzt, die jedoch oft nur einen Parameter verbessern und dabei eine andere gewünschte Eigenschaft negativ beeinflussen. So führen Additive zur Verbesserung der Fließfähigkeit und der Tiefzieheigenschaften oft zu Einbußen bei den mechanischen Eigenschaften, während Additive zur Verbesserung der Entformbarkeit häufig die Fließfähigkeit beeinträchtigen.

20 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, thermoplastische Formmassen auf der Basis von ABS- oder ASA-Polymerisaten zur Verfügung zu stellen, die ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aufweisen.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch thermoplastische Formmassen, enthaltend

(A) 5 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, eines kautschukartigen Ppropfcopolymerisats, aufgebaut aus

25 (a) 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (A), einer Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) von unter -10°C aus

(a₁₁) einem zumindest teilweise vernetzten Acrylester-Polymerisat gebildet aus

30 (a₁₁₁) 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest,

(a₁₁₂) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), mindestens eines polyfunktionellen, vernetzend wirkenden Monomeren und

35 (a₁₁₃) 0 bis 49,9 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), mindestens eines weiteren mit (a₁₁₁) copolymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat

und/oder

(a₁₂) einem Dienpolymerisat, aufgebaut aus

40 (a₁₂₁) 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (a₁₂), mindestens eines Diens und

(a₁₂₂) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (a₁₂), weiterer copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe der Alkylacrylate mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat,

45 (a₂) 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (A), einer auf die Ppropfgrundlage aufgepropften Ppropfaulage mit einer T_g von mehr als 50°C , aufgebaut aus

(a₂₁) 50 bis 95 Gew.-%, bezogen auf (a₂), mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,

50 (a₂₂) 5-50 Gew.-%, bezogen auf (a₂), mindestens eines polaren, copolymerisierbaren Comonomeren aus der Gruppe Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der(Meth)acrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Maleinsäureanhydrid und dessen Imide, (Meth)acrylamid und/oder Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest oder deren Mischung,

(B) 1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines Copolymerisats aus

55 (b₁) 50 bis 99 Gew.-%, bezogen auf (B), mindestens eines vinylaromatischen Monomeren und

(b₂) 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (B), Monomeren wie für (a₂₂) beschrieben,

(C) 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D), eines kautschukelastischen Blockcopolymerisates aus

60 mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines aus vinylaromatische Monomere aufweisenden, eine Hartphase bildenden Blocks C_A und mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatische Monomere sowie ein Dien aufweisenden elastomeren, eine Weichphase bildenden Blocks $C_{B/A}$, wobei die Glasübergangstemperatur T_g des Blocks C_A über 25°C und die des Blocks $C_{B/A}$ unter 25°C liegt und das Phasenvolumen-Verhältnis von Block C_A zu Block $C_{B/A}$ so gewählt ist, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1 bis 40 Vol.% und der Gewichtsanteil des Dien im gesamten Blockcopolymerisat weniger als 50 Gew.-% beträgt,

65 wobei der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens, bezogen auf die Summe an 1,2- und 1,4-cis/trans-Verknüpfungen, unterhalb von 15% liegt, und

(D) 0-300 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A) bis (C), eines Polycarbonats,

70 (E) 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen weisen gegenüber vergleichbaren Formmassen eine bessere Fließfähigkeit bei gleichzeitig verbesserter Entformbarkeit, Tiefziehfestigkeit und nicht verschlechterter Farbhaftung auf und sind weitgehend frei von ausdünstenden und ausschwitzenden Bestandteilen.

75 Sie eignen sich zur Herstellung von Folien, Formkörpern (besonders Platten) und Fasern, die durch Thermoformen und Tiefziehen hervorragend weiterverarbeitet werden können, ebenso wie zur Herstellung von Spritzgußteilen, insbesondere für schnelle Verarbeitung mit kurzen Taktzeiten.

DE 198 58 141 A 1

Sie weisen, für den Fall, daß (A) ein Butadien-Kautschuk ist, eine hervorragende Durchstoßfestigkeit und eine deutlich verbesserte Kerbschlagzähigkeit auf. Für den Fall, daß (A) ein Acrylat-Kautschuk ist, ist insbesondere die sehr gute Schlagzähigkeit hervorzuheben.

Als Komponente (A) enthalten die erfundungsgemäßen Formmassen 5 bis 98, vorzugsweise 10 bis 90 und insbesondere 15 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, eines kautschukartigen Ppropfcopolymerisats. 5

Dieses Ppropfcopolymerisat ist aufgebaut aus einer Ppropfgrundlage (a₁) mit einer Glasübergangstemperatur T_g von unter -10°C und einer Ppropfaulage (a₂) mit einer Glasübergangstemperatur T_g von mehr als 50°C, wobei der Mengenanteil der Ppropfgrundlage (a₁₁)+(a₁₂) 30 bis 90, vorzugsweise 35 bis 85 und insbesondere 40 bis 80 Gew.-% und die Ppropfaulage (a₂) entsprechend 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 65 und insbesondere 20 bis 60 Gew.-% ausmacht.

Der Aufbau des Ppropfcopolymerisats (A) wird nachfolgend näher erläutert. 10

Die Ppropfgrundlage (a₁) ist aufgebaut aus

(a₁₁) einem zumindest teilweise vernetzten Acylester-Polymerisat gebildet aus
(a₁₁₁) 0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest
(a₁₁₂) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), mindestens eines polyfunktionellen, vernetzend wirkenden Monomeren und
(a₁₁₃) 0 bis 49,9 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), mindestens eines weiteren mit (a₁₁) copolymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat und/oder 20
(a₁₂) einem Dienpolymerisat, aufgebaut aus
(a₁₂₁) 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (a₁₂), eines oder mehrerer Diene, und
(a₁₂₂) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (a₁₂), weiterer copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkylgruppe, Alkylacrylaten mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylgruppe, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat. 25

Erfundungsgemäß verwendbar sind dementsprechend Formmassen, welche in der Komponente (A) entweder nur ein Acylester-Polymerisat (a₁₁) oder nur ein Butadienpolymerisat (a₁₂) oder eine Mischung zweier Polymere (a₁₁) und (a₁₂) als Ppropfgrundlage enthalten.

Im Falle der Verwendung von Mischungen aus den Polymeren (a₁₁) und (a₁₂) ist das Mischungsverhältnis nicht kritisch, liegt aber im allgemeinen Bereich von 4 : 1 bis 1 : 4, insbesondere von 1 : 2 bis 2 : 1. 30

Bevorzugt sind solche thermoplastischen Formmassen, in denen als Komponente (A) ein Ppropfcopolymerisat mit einer Ppropfgrundlage (a₁₂) (Dienpolymerisat) eingesetzt wird. Die Acylester-Polymerisate (a₁₁) sind aufgebaut aus

(a₁₁₁) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 55–98 Gew.-%, und insbesondere 60–90 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest. Bevorzugte Acrylate sind solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere seien hier Ethylacrylat, tert.-, iso- und n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat genannt, wovon die beiden letzteren ganz besonders bevorzugt sind.
(a₁₁₂) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), vernetzend wirkender Monomere. Beispielsweise seien polyfunktionelle Monomere mit mindestens 2 olefinischen, nichtkonjugierten Doppelbindungen genannt, von denen Ethylenglycoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldimethacrylat, Divinylbenzol, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Trialkylisocyanurat, Tricyclodecenyiacrylat, Dihydrodicyclopentadienyiacrylat, Triallylphosphat, Allylacrylat, Allylmethacrylat und Dicyclopentadienyiacrylat (DCPA) naamentlich genannt seien (vgl. DE-C-12 60 135).
(a₁₁₃) 0 bis 49,9 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 44,9 Gew.-% und insbesondere 10 bis 39,9 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), mit (a₁₁₁) copolymerisierbare Monomere aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1–8 C-Atomen im Alkylrest (z. B. Vinylmethylether, Vinylpropylether, Vinylethylether), Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat. 45

Durch Verwendung solcher Comonomere lässt sich das Eigenschaftsprofil der Polymerisate (a₁₁) z. B. hinsichtlich Vernetzungsgrad steuern, was in manchen Fällen wünschenswert sein kann.

Verfahren zur Herstellung von Polymeren (a₁₁) sind dem Fachmann bekannt, und in der Literatur beschrieben. Entsprechende Produkte sind auch kommerziell im Handel erhältlich.

Als besonders vorteilhaft hat sich in einigen Fällen die Herstellung durch Emulsionspolymerisation, wie in DE-C 12 60 135 beschrieben, erwiesen. 55

Bei der Herstellung des Ppropfmischpolymerisats (A) nach der in der DE-C 12 60 135 beschriebenen Methode wird zunächst die Ppropfgrundlage (a₁) hergestellt. Wenn die Ppropfgrundlage ein Acrylat-Kautschuk sein soll, (a₁₁), wird/werden ein oder mehrere Acrylsäureester (a₁₁₁), ein polyfunktionelles Monomeres (a₁₁₂) und gegebenenfalls ein weiteres copolymerisierbares Monomeres (a₁₁₃) in wässriger Emulsion bei 20 bis 100°C, bevorzugt zwischen 50 und 80°C polymerisiert. 60

Es können die üblichen Emulgatoren wie die Alkalosalze von Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise setzt man die Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylsulfonaten oder von Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen ein. Es ist günstig, die Emulgatoren in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung der Ppropfgrundlage (a) verwendeten Monomeren, einzusetzen. Im allgemeinen wird bei einem Wasser/Monomer-Verhältnis von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet.

Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie Kaliumperoxodisulfat; geeig- 65

net sind jedoch auch Redoxsysteme. Die Menge an Initiatoren (z. B. 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) richtet sich in bekannter Weise nach dem gewünschten Molgewicht.

Als Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden, z. B. Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0,1 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercapton, Terpinol oder dimeres α -Methylstyrol verwendet werden.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche so gewählt, daß der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats (a_{11}) einen d_{50} -Wert im Bereich von etwa 30 bis 1000 nm, bevorzugt im Bereich von 50 bis 900 nm besitzt.

Der d_{50} -Wert der Teilchengröße wird wie üblich definiert als das Gewichtsmittel der Teilchengröße, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder unter einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Wert definiert, bei dem 50 Gewichtsprozent der Teilchen einen kleineren und 50 Gewichtsprozent der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert aufweisen.

An Stelle der Acrylatester-Polymerisate (a_{11}) können die Ppropfinischpolymerisate (Δ) auch Dienpolymerisate (a_{12}) als Ppropfgrundlage enthalten. Bei den Polymerisaten (a_{12}) handelt es sich um Diencopolymerisate, die neben 60 bis 100, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, eines oder mehrerer Diene, vorzugsweise Butadien oder Isopren noch bis zu 40, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere enthalten können. Als solche sind sowohl die unter (a_{111}) vorstehend beschriebenen Alkylacrylate als auch die mit (a_{111}) copolymerisierbaren Monomere (a_{113}) geeignet; wegen detaillierter Ausführungen sei auf die dortige Beschreibung verwiesen.

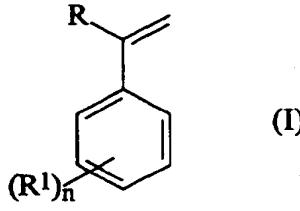
Wenn der Ppropfkern (a_1) ein Dienpolymerisat sein soll, wird zweckmäßig wie folgt verfahren: Das Elastomer, die Ppropfgrundlage (a_{12}), wird hergestellt, indem die Komponenten (a_{121}) und (a_{122}) in wässriger Emulsion in an sich bekannte Weise bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise von 50 bis 90°C, polymerisiert werden.

Es können die üblichen, vorstehend bei der Herstellung des Acrylat-Polymerisats (a_{11}) beschriebenen Emulgatoren, Polymerisationsinitiatoren und weiteren Polymerisationshilfsstoffe wie Puffersubstanzen und Molekulargewichtsregler in den dort genannten Mengen eingesetzt werden.

Die genauen Polymerisationsbedingungen zur Herstellung des Dienpolymerisats (a_{12}), insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so gewählt, daß der erhaltene Latex des Dienpolymerisats (a_{12}) einen d_{50} -Wert (vgl. oben) im Bereich von etwa 50 bis 750 nm, vorzugsweise im Bereich von 70 bis 600 nm, besitzt. Alternativ kann auch ein Emulsionspolymerisat mit mittleren Teilchengrößen im Bereich von 60–150 nm agglomeriert werden, wie des z. B. in der DE-A 24 27 960 beschrieben ist.

Auf die Ppropfgrundlage (a_{11}) und/oder (a_{12}) wird eine Ppropfaulage (a_2) aufgepropft, die durch Copolymerisation von

(a_{21}) 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90 und insbesondere 62 bis 85 Gew.-%, bezogen auf (a_2), eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder Halogen und R^1 Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Halogenatom darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, bevorzugt Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol und tert.-Butylstyrol, und

(a_{22}) 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 15 bis 38 Gew.-%, bezogen auf (a_2), eines polaren copolymerisierbaren Monomeren, aus der Gruppe Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der Meth(acrylsäure) mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Maleinsäureanhydrid und dessen Imide, (Meth)acrylamid und/oder Vinylalkylether mit 1–8 C-Atomen im Alkylrest oder deren Mischungen

erhalten wird.

Die Ppropfhülle (a_2) kann in einem oder in mehreren, z. B. zwei oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttozusammensetzung bleibt davon unberührt.

Vorzugsweise wird die Ppropfhülle in Emulsion hergestellt, wie dies z. B. in DE-C 12 60 135, DE-A 32 27 555, DE-A 31 49 357, DE-A 31 49 358 und DE-A 34 14 118 beschrieben ist.

Je nach den gewählten Bedingungen entsteht bei der Ppropfmischpolymerisation ein bestimmter Anteil an freien Copolymerisaten von Styrol und Acrylnitril.

Es ist vorteilhaft, die Ppropfmischpolymerisation auf das als Ppropfgrundlage (a_1) dienende Polymerisat wiederum in wässriger Emulsion durchzuführen. Sie kann im gleichen System wie die Polymerisation der Ppropfgrundlage vorgenommen werden, wobei weiter Emulgator und Initiator zugegeben werden können. Diese müssen mit den zur Herstellung der Ppropfgrundlage (a_1) verwendeten Emulgatoren bzw. Initiatoren nicht identisch sein. So kann es z. B. zweckmäßig sein, als Initiator für die Herstellung der Ppropfgrundlage (a_1) ein Persulfat zu verwenden, zur Polymerisation der Ppropfhülle (a_2) jedoch ein Redoxinitiatorssystem einzusetzen. Im übrigen gilt für die Wahl von Emulgator, Initiator und Polymerisa-

tionshilfsstoffen das bei der Herstellung der Ppropfgrundlage (a₁) Gesagte.

Das aufzupropfende Monomerengemisch kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Ppropfmischpolymerisation wird vorteilhaft so gesteuert, daß ein Ppropfgrad von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 55 Gew.-%, resultiert.

Das Ppropfmischpolymerisat (A) ((a₁) + (a₂)) weist im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von vorzugsweise 30 bis 1000 nm, insbesondere von 100 bis 900 nm (d₅₀-Gewichtsmittelwert) auf. Die Bedingungen bei der Herstellung des Elastonieren a1) und bei der Ppropfung werden daher vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen in diesem Bereich resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z. B. in DE-C 12 60 135 und DE-A 28 26 925 sowie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929 bis 2938, beschrieben. Die Teilchenvergrößerung des Latex des Elastomeren kann z. B. mittels Agglomeration bewerkstelligt werden.

In einigen Fällen haben sich auch Mischungen aus mehreren Acrylester-Polymerisaten bewährt, die unterschiedliche Teilchengrößen aufweisen. Entsprechende Produkte sind in DE-A 28 26 925 und US 5,196,480 beschrieben, auf die hier wegen näherer Details verwiesen wird.

Demzufolge werden als bevorzugte Mischungen von Acrylesterpolymerisaten solche eingesetzt, in denen ein erstes Polymer eine Teilchengröße d₅₀ im Bereich von 50 bis 150 nm und ein zweites Polymer eine Teilchengröße von 200 bis 700 nm aufweist, wie sie in der bereits erwähnten US 5,196,480 beschrieben werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Verwendung werden als Ppropfgrundlage (a₁) Mischungen aus Polymeren (a₁₁) (wie sie in DE-A 11 64 080, DE-C 19 11 882 und DE-A 31 49 358 beschrieben werden) und Polymeren (a₁₂) eingesetzt, wobei die Polymeren (a₁₂) im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 30 bis 1000, vorzugsweise von 100 bis 900 nm aufweisen.

Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines Copolymerisats aus

(b₁) 50 bis 99, vorzugsweise 55 bis 90 und insbesondere 65 bis 85 Gew.-%, bezogen auf (B), vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I und

(b₂) 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-%, bezogen auf (B), der für (a₂₂) beschriebenen Monomere.

Derartige Produkte können z. B. nach dem in den DE-A 10 01 001 und DE-A 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch im Handel sind solche Copolymeren erhältlich. Vorzugsweise liegt der durch Lichtstreuung bestimmte Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 40.000 bis 500.000, insbesondere von 100.000 bis 250.000, was Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 200, vorzugsweise von 40 bis 160 ml/g, entspricht (gemessen in 0.5 gew.-%iger Lösung in Dimethylformamid bei 25°C).

Das Polymer (B) kann auch eine Mischung verschiedener Copolymeren von Styrol bzw. α -Methylstyrol und Acrylnitril sein, die sich beispielsweise im Gehalt an Acrylnitril oder in der mittleren Molmasse unterscheiden.

Der Anteil der Komponente (C) an den Formmassen beträgt, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D), 1 bis 70, bevorzugt 1 bis 50 und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%.

Komponente (C) ist ein kautschukelastisches Blockcopolymerisat aus mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatische Monomere aufweisenden, eine Hartphase bildenden Blocks C_A und

mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatische Monomere sowie ein Dien aufweisende elastomere, eine Weichphase bildenden Blocks C_{B/A}, wobei die Glasübergangstemperatur T_g des Blocks C_A über 25°C, bevorzugt über 50°C, und die des Blocks C_{B/A} unter 25°C, bevorzugt unter 5°C, liegt und

das Phasenvolumen-Verhältnis von Block C_A zu Block C_{B/A} so gewählt ist, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1 bis 40 Vol.-% und der Gewichtsanteil des Dien weniger als 50 Gew.-% beträgt, wobei der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens, bezogen auf die Summe an 1,2- und 1,4-cis/trans-Verknüpfungen unterhalb von etwa 15%, bevorzugt unterhalb von 12%, liegt.

Detaillierte Angaben zum Aufbau und zur Herstellung der Komponente C sind in DE-A 196 15 533 offenbart, auf die hier verwiesen wird.

Bevorzugt als vinylaromatische Verbindungen sind Styrol und ferner α -Methylstyrol, 1,1-Diphenylethylen und Vinyl-toluol sowie Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugte Diene sind Butadien und Isopren, ferner Piperylen, 1-Phenylbutadien sowie Mischungen dieser Verbindungen.

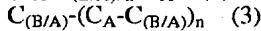
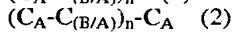
Eine besonders bevorzugte Monomerkombination ist Butadien und Styrol.

Alle nachstehenden Gewichts- und Volumenangaben beziehen sich auf diese Kombination; bei Verwendung der technischen Äquivalente von Styrol und Butadien muß man gegebenenfalls die Angaben entsprechend umrechnen.

Der C_{B/A}-Block wird z. B. aus 75-30 Gew.-% Styrol und 25-70 Gew.-% Butadien aufgebaut. Besonders bevorzugt hat ein Weichblock einen Butadienanteil zwischen 35 und 70% und einen Styrolanteil zwischen 65 und 30%.

Der Gewichtsanteil des Dien im gesamten Blockcopolymer liegt im Falle der Monomerkombination Styrol/Butadien bei 15-65 Gew.-%, derjenige der vinylaromatischen Komponente entsprechend bei 85-35 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Butadien-Styrol-Blockcopolymeren mit einer Monomerzusammensetzung aus 25-60 Gew.-% Dien und 75-40 Gew.-% an vinylaromatischer Verbindung.

Ein Blockcopolymerisat C kann z. B. durch eine der allgemeinen Formeln 1 bis 11 dargestellt werden:



X-[(C_A-C_(B/A))_n]_{m+1} (4)
 X-[(C_(B/A)-C_A)_n]_{m+1} (5)
 X-[(C_A-C_(B/A))_n]-C_A]_{m+1} (6)
 X-[(C_(B/A)-C_A)_n]-C_(B/A)]_{m+1} (7)
 5 Y-[(C_A-C_(B/A))_n]_{m+1} (8)
 Y-[(C_(B/A)-C_A)_n]_{m+1} (9)
 Y-[(C_A-C_(B/A))_n]-C_A]_{m+1} (10)
 Y-[(C_(B/A)-C_A)_n]-C_(B/A)]_{m+1} (11)

10 wobei C_A für den vinylaromatischen Block und C_(B/A) für die Weichphase, also den statistisch aus Dien- und vinylaromatischen Einheiten aufgebauten Block steht, X den Rest eines n-funktionellen Initiators, Y den Rest eines m-funktio-
nellen Kopplungsmittels und m und n natürliche Zahlen von 1 bis 10 bedeuten.

15 Bevorzugt sind Blockcopolymere einer der allgemeinen Formeln C_A-C_(B/A)-C_A, X-[-C_(B/A)-C_A]₂ und Y-[-C_(B/A)-
C_A]₂ (Bedeutung der Abkürzungen wie vorstehend) und besonders bevorzugt ist ein Blockcopolymersat, dessen Weich-
phase unterteilt ist in Blöcke

C_(B/A)₁-C_(B/A)₂ (12)
 C_(B/A)₁-C_(B/A)₂-C_(B/A)₁-C_(B/A)₁ (13)
 C_(B/A)₁-C_(B/A)₂-C_(B/A)₃ (14)

20 wobei die Blöcke unterschiedlich aufgebaut sind bzw. sich deren Vinylaromat/Dien-Verhältnis in den einzelnen Blöcken C_(B/A) derart ändert, daß in jedem Teilabschnitt (Teilblock) ein Zusammensetzungsgradient C_{(B/A)p1} << C_{(B/A)p2} << C_{(B/A)p3} . . . vorkommt, wobei die Glasübergangstemperatur T_g jedes Teilblocks unter 25°C liegt. Solche Blockcopolymere, die innerhalb eines Blocks C_(B/A) z. B. p sich wiederholende Abschnitte (Teilblöcke) mit wechselndem Mono-
meraufbau aufweisen, können durch p-portionsweise Zugabe der Monomeren gebildet werden, wobei p eine ganze Zahl zwischen 2 und 10 bedeutet. Die portionsweise Zugabe kann z. B. dazu dienen, den Wärmehaushalt im Reaktionsge-
misch zu kontrollieren.

25 Ein Blockcopolymersat, das mehrere Blöcke C_(B/A) und/oder C_A mit jeweils unterschiedlicher Molmasse je Molekül aufweist, ist ebenfalls bevorzugt.

30 Ebenso kann an die Stelle eines ausschließlich aus vinylaromatischen Einheiten aufgebauten Blocks C_A ein Block C_B treten, da es insgesamt lediglich darauf ankommt, daß ein kautschukelastisches Blockcopolymersat gebildet wird. Solche Copolymerise, können z. B. die Struktur (15) bis (18) haben

C_B-C_(B/A) (15)
 C_(B/A)-C_B-C_(B/A) (16)
 35 C_(B/A)₁-C_B-C_(B/A)₂ (17)
 C_B[C_(B/A)₁-C_(B/A)₂] (18)

40 Die Blockpolymere werden durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel hergestellt, wobei die Initiierung mittels metallorganischer Verbindungen erfolgt. Bevorzugt sind Verbindungen der Alkalimetalle, besonders des Lithiums. Beispiele für Initiatoren sind Methylolithium, Ethyllolithium, Propyllolithium, n-Butyllolithium, sek. Butyllithium und tert. Butyllolithium. Die metallorganische Verbindung wird als Lösung in einem chemisch indifferenten (inerten) Kohlenwasserstoff zugesetzt. Die Dosierung richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht des Polymeren, liegt aber in der Regel im Bereich von 0,002 bis 5 Mol-%, wenn man sie auf die Monomeren bezieht. Als Lösungsmittel werden bevorzugt aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet.

45 Die statistischen, gleichzeitig Vinylaromat und Dien enthaltenden Blöcke der Blockcopolymere werden unter Zusatz eines löslichen Kaliumsalzes, insbesondere eines Kaliumalkoholates, hergestellt.

Es besteht dabei die Vorstellung, daß das Kaliumsalz mit dem Lithium-Carbonion-Ionenpaar einen Metallaustausch eingeht, wobei sich Kalium-Carbonionen bilden, die bevorzugt Styrol anlagern, während Lithium-Carbonionen bevorzugt Butadien addieren. Weil Kalium-Carbonionen wesentlich reaktiver sind, genügt schon ein kleiner Bruchteil, nämlich 1/10 bis 1/40, um zusammen mit den überwiegenden Lithium-Carbonionen im Mittel den Einbau von Styrol und Butadien gleich wahrscheinlich zu machen. Ferner besteht die Vorstellung, daß es während des Polymerisationsvorgangs häufig zu einem Metallaustausch zwischen den lebenden Ketten sowie zwischen einer lebenden Kette und dem gelösten Salz kommt, so daß dieselbe Kette einmal bevorzugt Styrol und dann wieder Butadien addiert. Im Ergebnis sind die Copolymerisationsparameter dann für Styrol und Butadien annähernd gleich.

55 Als Kaliumsalze eignen sich vor allem Kaliumalkoholat, hier insbesondere tertiäre Alkoholate mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen. Typische korrespondierende Alkohole sind z. B. 3-Ethyl-3-pentanol und 2,3-Dimethyl-3-pentanol. Als besonders geeignet erwies sich Tetrahydrolinalool (3,7-Dimethyl-3-octanol). Grundsätzlich geeignet sind neben den Kaliumalkoholaten auch andere Kaliumsalze, die sich gegenüber Metallalkylen inert verhalten. Zu nennen sind hier Dialkylkaliumamide, alkylierte Diarylkaliumamide, Alkylthiolate und alkylierte Arylthiolate.

60 Wichtig ist der Zeitpunkt, zu dem das Kaliumsalz dem Reaktionsmedium zugegeben wird. Üblicherweise werden zu mindest Teile des Lösungsmittels und das Monomer für den ersten Block im Reaktionsgefäß vorgelegt. Es empfiehlt sich nicht, zu diesem Zeitpunkt das Kaliumsalz zuzugeben, da es durch Spuren an protischen Verunreinigungen zumindest teilweise zu KOH und Alkohol hydrolysiert wird. Die Kaliumionen sind dann irreversibel für die Polymerisation desaktiviert. Daher sollte zuerst das Lithiumorganyl zugegeben und eingemischt werden, dann erst das Kaliumsalz. Ist der erste Block ein Homopolymerisat, empfiehlt es sich, das Kaliumsalz erst kurz vor der Polymerisation des statistischen Blocks hinzuzufügen.

65 Das Kaliumalkoholat kann aus dem entsprechenden Alkohol leicht durch Röhren einer Cyclohexanlösung in Gegen-
wart von überschüssiger Kalium-Natrium-Legierung hergestellt werden. Nach 24 Stunden bei 25°C ist die Wasserstoff-

entwicklung und damit die Umsetzung beendet. Die Umsetzung kann aber auch durch Refluxieren bei 80°C auf wenige Stunden verkürzt werden. Als alternative Umsetzung bietet sich an, den Alkohol mit einem geringen Überschuß an Kaliummethyletat, Kaliummethyletat oder Kaliumtertiärbutyletat in Gegenwart eines hochsiedenden inerten Lösungsmittels wie Dekalin oder Ethylbenzol zu versetzen, den niedersiedenden Alkohol, hier Methanol, Ethanol oder Tertiärbutanol abzudestillieren, den Rückstand mit Cyclohexan zu verdünnen und von überschüssigem schwerlöslichem Alkoholat abzufiltrieren.

Der Anteil an 1,2-Verknüpfungen im Verhältnis zur Summe aus 1,2- und 1,4-Verknüpfungen des Dienis erreicht durch den Zusatz der Kaliumverbindung i. a. zwischen 11 und 9 %. Demgegenüber erreicht der Anteil an 1,2- bzw 1,4-Verknüpfungen der Dieneinheiten bei Verwendung einer Lewis-Base nach DE-A 44 20 952 z. B. einen Wert von 15–40% für die 1,2- und 85–60% für die 1,4-Verknüpfungen, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an einpolymerisierten Dien-einheiten.

Die Polymerisationstemperatur kann zwischen 0 und 130°C betragen. Bevorzugt wird der Temperaturbereich zwischen 30 und 100°C.

Der Volumenanteil der aus Dien- und vinylaromatischen Sequenzen aufgebauten Weichphase liegt bei 60 bis 95, bevorzugt bei 70 bis 90 und besonders bevorzugt bei 80 bis 90 Vol.-%. Die aus den vinylaromatischen Monomeren entstandenen Blöcke C_A bilden die Hartphase, deren Volumenanteil entsprechend 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 30 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Vol.-% ausmacht.

Es ist darauf hinzuweisen, daß zwischen den oben erwähnten Mengenverhältnissen von vinylaromatischer Verbindung und Dien, den vorstehend angegebenen Grenzwerten der Phasenvolumina und der Zusammensetzung, die sich aus den erfundungsgemäßen Bereichen der Glastemperatur ergibt, keine strenge Übereinstimmung besteht, da es sich um jeweils auf volle Zehnerstellen gerundete Zahlenwerte handelt. Dies könnte vielmehr nur zufällig der Fall sein.

Meßbar ist der Volumenanteil der beiden Phasen mittels kontrastierter Elektronenmikroskopie oder Festkörper-NMR-Spektroskopie. Der Anteil der vinylaromatischen Blöcke läßt sich nach Osmiumabbau des Polydienanteils durch Fällen und Auswiegen bestimmen. Das künftige Phasenverhältnis eines Polymeren läßt sich auch aus den eingesetzten Monomermengen berechnen, wenn man jedesmal vollständig auspolymerisieren läßt.

Eindeutig definiert wird das Blockcopolymere durch den Quotienten aus dem Volumenanteil in Prozent der aus den $C_{(B,A)}$ -Blöcken gebildeten Weichphase und dem Anteil an Dieneinheiten in der Weichphase, der für die Kombination Styrol/Butadien zwischen 25 und 70 Gew.-% liegt.

Durch den statischen Einbau der vinylaromatischen Verbindungen in den Weichblock des Blockcopolymeren und die Verwendung von Kaliumalkoholaten während der Polymerisation wird die Glasübergangstemperatur (T_g) beeinflußt. Eine Glasübergangstemperatur zwischen –50 und +25°C, bevorzugt –50 bis +5°C ist typisch. Bei den erfundungsgemäßen kaliumkatalysierten statistischen Copolymeren liegt die Glasübergangstemperatur im Schnitt um 2 bis 5°C niedriger als bei den entsprechenden Lewis-Base-katalysierten Produkten, weil letztere einen erhöhten Anteil an 1,2-Butadien-Verknüpfungen aufweisen. 1,2-Polybutadien hat eine um 70–90°C höhere Glasübergangstemperatur als 1,4-Polybutadien.

Das Molekulargewicht des Blocks C_A liegt dabei i. a. zwischen 1000 und 200 000, bevorzugt zwischen 3000 und 80 000 [g/mol]. Innerhalb eines Moleküls können C_A -Blöcke unterschiedliche Molmasse haben.

Das Molekulargewicht des Blocks $C_{(B,A)}$ liegt üblicherweise zwischen 2000 und 250 000 [g/mol], bevorzugt werden Werte zwischen 5000 und 150 000 [g/mol].

Auch ein Block $C_{(B,A)}$ kann ebenso wie ein Block C_A innerhalb eines Moleküls unterschiedliche Molekulargewichtswerte einnehmen.

Das Kupplungszentrum X wird durch die Umsetzung der lebenden anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kopplungsmittel gebildet. Beispiele für derartige Verbindungen sind in den US 3,985,830, US 3,280,084, US 3,637,554 und US 4,091,053 zu finden. Bevorzugt werden z. B. epoxidierte Glyceride wie epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl eingesetzt; geeignet ist auch Divinylbenzol. Speziell für die Dimerisierung sind Dichlordialkylsilane, Dialdehyde wie Terephthalaldehyd und Ester wie Ethylformiat oder Ethylbenzoat geeignet.

Bevorzugte Polymerstrukturen sind $C_A-C_{(B,A)}-C_A$; $X-[C_{(B,A)}-C_A]_2$ und $Y-[C_{(B,A)}-C_A]_2$, wobei der statistische Block $C_{(B,A)}$ selbst wieder in Blöcke $C_{(B1,A1)}-C_{(B2,A2)}-C_{(B3,A3)}\dots$ unterteilt sein kann. Bevorzugt besteht der statistische Block aus 2 bis 15 statistischen Teilblöcken, besonders bevorzugt aus 3 bis 10 Teilblöcken. Die Aufteilung des statistischen Blocks $C_{(B/A)}$ in möglichst viele Teilblöcke $C_{Bn/An}$ bietet den entscheidenden Vorteil, daß sich auch bei einer sich kontinuierlich ändernden Zusammensetzung (einem Gradienten) innerhalb eines Teilblocks $C_{Bn/An}$, wie er sich in der anionischen Polymerisation unter praktischen Bedingungen nur schwer vermeiden läßt (s.u.), der $C_{(B,A)}$ -Block insgesamt wie ein nahezu perfektes statistisches Polymer verhält. Es bietet sich deshalb an, weniger als die theoretische Menge an Kaliumalkoholat zuzusetzen. Ein größerer oder ein kleinerer Anteil der Teilblöcke kann mit einem hohen Dienanteil ausgestattet werden. Dies bewirkt, daß das Polymer auch unterhalb der Glastemperatur der überwiegenden $C_{(B,A)}$ -Blöcke eine Restzähigkeit behält und nicht vollständig versprödet.

Die erfundungsgemäßen Blockcopolymere besitzen ein dem Weich-PVC sehr ähnliches Eigenschaftsspektrum, können jedoch vollkommen frei von migrationsfähigen, niedermolekularen Weichmachern hergestellt werden. Sie sind unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen (180 bis 220°C) gegen Vernetzung stabil. Die hervorragende Stabilität der erfundungsgemäßen Polymerisate gegen Vernetzung kann mittels Rheographie eindeutig belegt werden. Die Versuchsanordnung entspricht derjenigen der MVR-Messung. Bei konstanter Schmelzflußrate wird der Druckanstieg in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die erfundungsgemäßen Polymere zeigen selbst nach 20 Minuten bei 250°C keinen Druckanstieg und ergeben einen glatten Schmelzestrang, während sich bei einer nach der DE-A 44 20 952 mit Tetrahydrofuran hergestellten Vergleichsprobe unter den gleichen Bedingungen der Druck verdreifacht und der Strang ein für die Vernetzung typisches stacheldrahtähnliches Aussehen annimmt.

Die Polymerisation wird mehrstufig durchgeführt und bei monofunktioneller Initiierung z. B. mit der Herstellung des Hartblocks C_A begonnen. Ein Teil der Monomeren wird im Reaktor vorgelegt und die Polymerisation durch Zugabe des Initiators gestartet. Um einen definierten, aus der Monomer- und Initiatordosierung berechenbaren Kettenaufbau zu er-

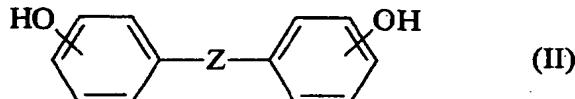
zielen, ist es empfehlenswert, den Prozeß bis zu einem hohen Umsatz (über 99%) zu führen, bevor die zweite Monomerzugabe erfolgt. Zwingend erforderlich ist dies jedoch nicht.

Die Abfolge der Monomerzugabe richtet sich nach dem gewählten Blockaufbau. Bei monofunktioneller Initiierung wird z. B. zuerst die vinylaromatische Verbindung entweder vorgelegt oder direkt zudosiert. Anschließend wird eine Cyclohexanolösung des Kaliumalkoholats zugegeben. Danach sollten Dien und Vinylaromat möglichst gleichzeitig zugegeben werden. Die Zugabe kann in mehreren Portionen geschehen. Durch das Mengenverhältnis von Dien zu vinylaromatischer Verbindung, die Konzentration des Kaliumsalzes sowie die Temperatur wird der statistische Aufbau und die Zusammensetzung des Blocks $C_{(B,A)}$ bestimmt. Das Dien nimmt relativ zur Gesamtmasse einschließlich vinylaromatischer Verbindung einen Gewichtsanteil von 25% bis 70% ein. Anschließend kann Block C_A durch Zugabe des Vinylaromaten anpolymerisiert werden. Stattdessen können benötigte Polymerblöcke auch durch eine Kopplungsreaktion miteinander verbunden werden. Im Falle der bifunktionellen Initiierung wird zuerst der $C_{(B,A)}$ -Block aufgebaut, gefolgt vom C_A -Block.

Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Verfahren. Es empfiehlt sich, dabei in einem Rührkessel zu arbeiten und mit einem Alkohol wie Isopropanol die Polymerisation abzubrechen, vor der weiteren Aufarbeitung in üblicher Weise mit CO_2 /Wasser schwach sauer zu stellen, das Polymer mit einem Oxidationsinhibitor und einem Radikalfänger (handelsübliche Produkte wie Trisnonylphenylphosphit (TNPP) oder α -Tocopherol (Vitamin E) bzw. unter dem Handelsnamen Irganox 1076 oder Irganox 3052 erhältliche Produkte) zu stabilisieren, das Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren zu entfernen, zu extrudieren und zu granulieren.

Als Komponente (D) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0 bis 300 Gew.-%, bezogen auf die Summe von (A), (B) und (C) vorzugsweise 0 bis 200 Gew.-%, mindestens eines Polycarbonats enthalten.

Geeignete Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel II



worin Z eine Einfachbindung, eine C_1 - bis C_3 -Alkylen-, eine C_2 - bis C_3 -Alkyliden-, eine C_3 - bis C_6 -Cycloalkylidengruppe, sowie -S- oder $-SO_2-$ bedeutet.

Bevorzugte Diphenole der Formel II sind beispielsweise 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente (D) geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Weiterhin können die als Komponente (D) geeigneten Polycarbonate an den aromatischen Einheiten ein- bis dreifach mit Halogenatomen, bevorzugt mit Chlor und/oder Brom, substituiert sein. Besonders bevorzugt sind jedoch halogenfreie Verbindungen.

40 Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

Die Diphenole der allgemeinen Formel II sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

45 Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach einem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-A 33 34 782).

50 Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-tert.-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-A 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie beispielsweise p-Nonylphenyl, 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Weitere geeignete Polycarbonate sind solche auf Basis von Hydrochinon oder Resorcin.

55 Außer den Komponenten (A), (B), (C) und (D) können die thermoplastischen Formmassen noch übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel als Komponente E) in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, enthalten. Solche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel sind Gleit- und Entformungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, faser- und pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel und Antistatika in den für diese Mittel üblichen Mengen.

60 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-Mischer, Kneter, Walzenstuhl oder Kalander. Die Komponenten können jedoch auch ohne Schmelzen "kalt" vermisch werden und das pulvige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen durch Mischen der Komponenten nach an sich bekannten Mischverfahren.

65 Aus den Formmassen lassen sich Formkörper aller Art, insbesondere Folien und Flächengebilde, herstellen. Die Herstellung der Folien kann durch Extrudieren, Walzen, Kalandrieren und andere dem Fachmann bekannte Verfahren erfolgen. Die erfindungsgemäßen Formmassen werden dabei durch Erwärmen und/oder Friction allein oder unter Mitverwendung von weichmachenden oder anderen Zusatzstoffen zu einer verarbeitungsfähigen Folie oder einem Flächengebilde

(Platte) geformt. Die Verarbeitung zu dreidimensionalen Formkörpern aller Art erfolgt beispielsweise durch Spritzguß.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Folien und Fasern. Des weiteren sind die durch Verwendung der thermoplastischen Formmassen erhältlichen Formkörper Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen weisen gegenüber vergleichbaren Formmassen eine bessere Fließfähigkeit bei gleichzeitig verbesserter Entformbarkeit, Tiefziehfestigkeit und nicht verschlechterter Farbhaftung auf und sind weitgehend frei von ausdünstenden und ausschwitzenden Bestandteilen.

Sie weisen, für den Fall, daß (A) ein Butadien-Kautschuk ist, eine hervorragende Durchstoßfestigkeit und Kerbschlagzähigkeit auf. Für den Fall, daß (A) ein Acrylat-Kautschuk ist, ist insbesondere die sehr gute Schlagzähigkeit hervorzuheben.

Sie eignen sich zur Herstellung von Folien, Formkörpern (besonders Platten) und Fasern, die durch Thermoformen und Tiefziehen hervorragend weiterverarbeitet werden können, ebenso wie zur Herstellung von Spritzgußteilen, insbesondere für schnelle Verarbeitung mit kurzen Taktzeiten.

Beispiele

Es wurden folgende Bestandteile hergestellt (alle %-Angaben sind Gew.-%).

A: Herstellung der Komponenten A

Die bei der Beschreibung der Komponente (A) erwähnte mittlere Teilchengröße ist das Gewichtsmittel der Teilchengrößen.

Der mittlere Durchmesser entspricht dem d_{50} -Wert, demzufolge 50 Gew.-% aller Teilchen einen kleineren und 50 Gew.-% einen größeren Durchmesser haben als derjenige Durchmesser, der dem d_{50} -Wert entspricht. Um die Breite der Teilchengrößenverteilung zu charakterisieren, werden zusätzlich zum d_{50} -Wert oftmals der d_{10} - sowie der d_{90} -Wert angegeben. 10 Gew.-% aller Teilchen sind kleiner und 90 Gew.-% größer als der d_{10} -Durchmesser. Analog haben 90 Gew.-% aller Teilchen einen kleineren und 10 Gew.-% einen größeren Durchmesser als denjenigen, der dem d_{90} -Wert entspricht. Der Quotient $Q = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$ ist ein Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung. Je kleiner Q ist, desto enger ist die Verteilung.

A1: Herstellung einer Komponente A-I

a) Herstellung einer Ppropfgrundlage A-I-1

Die Herstellung der jeweiligen Ppropfgrundlage auf Acrylesterbasis ($(a_{111}) + (a_{112})$) erfolgte nach folgender allgemeiner Vorschrift:

160 g eines Gemisches aus 98% Butylacrylat und 2% Dihydrodicyclopentadienylacrylat (DCPA) wurden in 1500 g Wasser unter Zusatz von 5 g des Natriumsalzes einer C_{12} - bis C_{18} -Paraffinsulfonsäure, 3 g Kaliumperoxodisulfat, 3 g Natriumhydrogencarbonat und 1,5 g Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurden innerhalb von 3 Stunden weitere 840 g Butylacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde die Emulsion noch eine Stunde bei 60°C gehalten.

b) Herstellung eines teilchenförmigen Ppropfpolymerisats A-I

2100 g der nach Vorschrift a) hergestellten Emulsion wurden mit 1150 g Wasser und 2,7 g Kaliumperoxodisulfat gemischt und unter Rühren auf 65°C erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurden im Lauf von 3 Stunden 560 g StyrolAcrylnitril im Verhältnis 75 : 25 zugefügt. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Emulsion noch 2 Stunden bei 65°C gehalten. Das Ppropfpolymerisat wurde mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Emulsion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet.

A2: Herstellung einer Komponente A-II

a) Herstellung einer Ppropfgrundlage A-II-1

Die Herstellung der jeweiligen Ppropfgrundlage auf Butadienbasis ($a_{121} + a_{122}$) erfolgte nach folgender Vorschrift: Durch Polymerisation von 600 g Butadien in Gegenwart von 6 g tert.-Dodecylmercaptan, 7 g C_{14} -Na-Alkylsulfonat als Emulgator, 2 g Kaliumperoxodisulfat und 2 g Natriumpyrophosphat in 800 ml Wasser wird bei 65°C ein Polybutadienlatex hergestellt. Der Umsatz beträgt 98%. Es wird ein Latex erhalten, dessen mittlere Teilchengröße bei 100 nm liegt. Der erhaltene Latex wird durch Zusatz von 25 g einer Emulsion eines Copolymeren aus 96 Teilen Ethylacrylat und 4 Teilen Methacrylsäureamid mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% agglomeriert, wobei ein Polybutadienlatex mit einer mittleren Teilchengröße von 350 nm entsteht.

b) Herstellung eines teilchenförmigen Ppropfpolymerisats A-II

Nach Zusetzen von 400 g Wasser, 4 g Na- C_{14} -Alkylsulfonat und 2 g Kaliumperoxodisulfat zu der nach Vorschrift a) hergestellten Ppropfgrundlage werden 400 g einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (3 : 1) innerhalb von 4 Stunden zugeführt. Die Polymerisation erfolgt unter Rühren des Ansatzes bei 75°C. Der Umsatz, bezogen auf Styrol-Acrylnitril ist praktisch quantitativ. Die erhaltene Ppropfkautschukdispersion wird mittels Magnesiumsulfatlösung gefällt und das

DE 198 58 141 A 1

abgetrennte Ppropfmischpolymerisat mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

A3: Herstellung einer Komponente A-III

5 a) Herstellung einer Ppropfgrundlage A-III-1

4312 g Butadien werden in Gegenwart von 43 g tert.-Dodecylmercaptan, 31,1 g Kaliumsalz von C₁₂- bis C₂₀-Fettsäuren, 8,2 g Kaliumpersulfat, 14,7 g Natriumhydrogencarbonat und 5840 g Wasser bei 65°C zu einem Polybutadienlatex polymerisiert. Es wird verfahren wie in EP-A 0 062 901 beschrieben. Der Umsatz beträgt 96%, die mittlere Teilchen-
10größe 80 bis 120 nm.

Zur Agglomeration des Latex werden 3500 g der so erhaltenen Dispersion bei 65°C mit 287 g einer Dispersion (Feststoffgehalt 10 Gew.-%) aus 96 Gew.-% Ethylacrylat und 4 Gew.-% Methacrylamid versetzt.

15 b) Herstellung eines teilchenförmigen Ppropfpolymerisats A-III

Den so agglomerierten Latex werden 930 g Wasser, 13 g Kaliumsalz von C₁₂- bis C₂₀-Fettsäuren und 1,7 g Kaliumperoxodisulfat zugefügt. Anschließend werden 897 g einer Mischung von Styrol und Acrylnitril (80 : 20 Gew.-%) innerhalb von 4 Stunden hinzugefügt. Die erhaltene Ppropfdispersion weist einen d₅₀-Wert der Teilchengrößenverteilung von 150 bis 350 nm auf.

20 B: Herstellung der Komponente B

Die Herstellung der Komponente B erfolgte nach dem Verfahren der kontinuierlichen Lösungspolymerisation, wie es im Kunststoff-Handbuch, Hrsg. R. Vieweg und G. Daumiller, Bd. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag, München 1969, Seite 122 bis 124, beschrieben ist.

B1: Komponente B-I

Ein Copolymer aus Styrol und Acrylnitril mit 25 Gew.-%, Acrylnitril (AN) und einer Viskositätszahl von 60 ml/g, gemessen als 0,5%ige Lösung in Dimethylformamid gemäß DIN 53726.

B2: Komponente B-II

Ein Copolymer aus Styrol und Acrylnitril mit 25 Gew.-%, Acrylnitril und einer Viskositätszahl von 64 ml/g, gemessen als 0,5%ige Lösung in Dimethylformamid gemäß DIN 53726.

C: Herstellung der Komponente C

Zur Herstellung der Komponente C wurde ein simultan heiz- und kühlbarer 50 Liter-Edelstahlautoklav, der mit einem Kreuzbalkenrührer ausgerüstet war, durch Spülen mit Stickstoff, Auskochen mit einer Lösung von sec-Butyllithium und 1,1-Diphenylethylen im Molverhältnis 1 : 1 in Cyclohexan und Trocknen vorbereitet.

Dann wurden 22,8 l Cyclohexan eingefüllt und die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Initiator, Monomeren und Kaliumalkoholat zugesetzt. Angegeben ist auch die Polymerisationsdauer, Anfangs- und Endtemperatur T_A bzw. T_E, wobei die Monomerzulaufdauer stets klein gegen die Polymerisationsdauer war.

45 Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde durch Heizung oder Kühlung des Reaktormantels gesteuert. Nach Umsetzungsende (Verbrauch der Monomeren) wurde mit Ethylformiat bis zur Farblosigkeit titriert und die Mischung mit einem 1,5-fachen Überschuß an Ameisensäure sauer gestellt. Zuletzt wurden 34 g eines handelsüblichen Stabilisators (Irganox 3052; Ciba-Geigy/Basel) und 82 g Trisnonylphenylphosphit zugesetzt.

50 Die Lösung wurde auf einem Entgasungsextruder (drei Dome, Vorwärts- und Rückwärtsgentgasung) bei 200°C aufgearbeitet. Das auf diese Weise erhaltene Granulat wurde zur Herstellung der Formmasse verwendet.

55

60

65

DE 198 58 141 A 1

Tabelle 1: Polymerisation und Analytik eines S-SB-S-Blockcopolymeren (Komponente C)

s-BuLi [mmol]	Styrol 1 [g] T _A /T _E [°C] Zeit [min]	K-Salz [mmol] Li:K-Ver- hältnis	Butadien 1 [g] Styrol 2 [g] T _A /T _E [°C] Zeit [min]	Butadien 2 [g] Styrol 3 [g] T _A /T _E [°C] Zeit [min]	Butadien 3 [g] Styrol 4 [g] T _A /T _E [°C] Zeit [min]	Styrol 5 [g] T _A /T _E [°C] Zeit [min]
87,3	1638 40/68 30	2,36 37:1	1250 1126 52/74 13	1250 1126 54/75 13	1250 1126 56/75 17	1638 70/80 40

M _n [g/mol·10 ⁻³]	T _{g,1} [°C]
M _P [g/mol·10 ⁻³]	
M _w [g/mol·10 ⁻³]	T _{g,2} [°C]
136 000	-55 bis -25
158 000	(Delta Cp 68%)
163 000	60 bis 100 (Delta Cp 32%)

Die mittleren Molmassen (in g/mol), des Polymeren wurden durch Gelpermeationschromatographie (Kalibration gegen Polystyrol) ermittelt. Dabei bedeuten M_n Zahlenmittel, M_P Viskositätsmittel und M_w Gewichtsmittel.

Die Glasübergangstemperaturen T_g wurden mittels DSC bestimmt und betrugen -55°C bis -25°C für die Weichphase und +60°C bis +100°C für die Hartphase.

Der Schmelzvolumenindex MVI wurde bei 200°C und einer Belastung von 5 kg nach DIN 53 735 bestimmt und betrug 8,5 ml/10 min.

Thermoplastische Formmassen

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Formmassen und der Vergleichsmassen erfolgte auf einem ZSK-30 Extruder von Werner und Pfleiderer bei 250°C mit 200 UPM und 10 kg/h Durchsatz. Das Produkt wurde in einem Wasserbad abgekühlt, granuliert und auf einer Spritzgußmaschine (Arburg Allrounder) zu Zugstäben abgespritzt. Die Prüfung der Reißdehnung erfolgte nach DIN 53504.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Tabelle 2

Mischung/Komponente	1	2	3	4	5
A III (ABS-Kautschuk)	40	38	36	34	32
B1	60	57	54	51	48
C	0	5	10	15	20
MVR 220/10	3,6	4,7	6,1	8,9	13
Bruchspannung Mpa	33	29	27	26	24
Streckdehnung %	3,1	3,3	3,2	3,3	3,4
Schlagzähigkeit Charpy, 23°C	kein Bruch				
Schlagzähigkeit Charpy, -30°C	17	9	10	8	5
Kerbschlagzähigkeit Charpy, 23°C	32,8	34,9	40,4	43,9	47,1
Durchstoßtest	25	26	26	26	24
Vergilbung nach 16 h Belichtung	+32	+25	+27	+27	+27
Vicat°C	96,5	94	91	85	80

55

60

65

DE 198 58 141 A 1

Tabelle 3

Mischung/Komponente	11	12	13	14	15
A2	42	39,9	37,8	35,7	33,6
B2	58	55,1	52,2	49,3	46,4
C	0	5	10	15	20
MVR 220/10	4,7	4,9	7,9	8,9	13,3
Bruchspannung Mpa	35	34	31	28	28
Streckdehnung %	3,5	3,4	3,5	3,5	3,6
Schlagzähigkeit Charpy, 23°C	6,5	kein Bruch	11	11	12
Schlagzähigkeit Charpy, -30°C	2,3	2,3	2	1,8	1,8
Kerbschlagzähigkeit Charpy, 23°C	46,8	48,4	49,7	28,3	22,3
Durchstoßtest MT 220°	25	25	11	9	9
Vicat°C	91,5	90,5	86,2	79,3	73,4

Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde am Granulat bestimmt, indem der Schmelzfluß-Volumenindex MVR (melt volume rate) bei 220°C und einer Belastung von 10 kp ermittelt wurde. Angegeben ist die in 10 min. durch eine genormte Düse ausgetragene Menge in ml.

Dic Messung der Charpy-Schlagzähigkeit erfolgte nach ISO 179/1 cu, gemessen an 4 mm Zugstäben.

Die Messung der Charpy-Kerbschlagzähigkeit erfolgte an bei 240°C Schmelze-Temperatur / 60°C Werkzeugtemperatur gespritzten Prüfstäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm mit gefräster Kerbe, geprüft entsprechend der Norm ISO 179 / 1 eA.

Die Messung der Durchstoßfestigkeit erfolgte nach ISO 6603.

Wärmeformbeständigkeit: sie wurde nach DIN 53 460 als Vicat-Zahl mit der Meßmethode A ermittelt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Formmassen sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum auszeichnen.

Patentansprüche

- Thermoplastische Formmassen, enthaltend
(A) 5 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, eines kautschukartigen Ppropfcopolymerisats, aufgebaut aus

(a₁) 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (A), einer Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) von unter -10°C aus
 (a₁₁) einem zumindest teilweise vernetzten Acrylester-Polymerisat gebildet aus
 (a₁₁₁) 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest,
 5 (a₁₁₂) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), mindestens eines polyfunktionellen, vernetzend wirkenden Monomeren und
 (a₁₁₃) 0 bis 49,9 Gew.-%, bezogen auf (a₁₁), mindestens eines weiteren mit (a₁₁₁) copolymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat und/oder
 10 (a₁₂) einem Dienpolymerisat, aufgebaut aus
 (a₁₂₁) 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (a₁₂), mindestens eines Dien und
 (a₁₂₂) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (a₁₂), weiterer copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe der Alkylacrylate mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat,
 (a₂) 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (A), einer auf die Ppropfgrundlage aufgeppropften Ppropfaulage mit einer T_g von mehr als 50°C , aufgebaut aus
 15 (a₂₁) 50 bis 95 Gew.-%, bezogen auf (a₂), mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,
 (a₂₂) 5–50 Gew.-%, bezogen auf (a₂), mindestens eines polaren, copolymerisierbaren Comonomeren aus der Gruppe Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der(Meth)acrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Maleinsäureanhydrid und dessen Imide, (Meth)acrylamid und/oder Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest oder deren Mischung,
 20 (B) 1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines Copolymerisats aus
 (b₁) 50 bis 99 Gew.-%, bezogen auf (B), mindestens eines vinylaromatischen Monomeren und
 (b₂) 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (B), Monomeren wie für (a₂₂) beschrieben,
 (C) 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D), eines kautschukelastischen Blockcopolymerisates aus
 25 mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines aus vinylaromatische Monomere aufweisenden, eine Hartphase bildenden Blocks C_A und
 mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatische Monomere sowie ein Dien aufweisenden elastomeren, eine Weichphase bildenden Blocks $C_{B/A}$,
 wobei die Glasübergangstemperatur T_g des Blocks C_A über 25°C und die des Blocks $C_{B/A}$ unter 25°C liegt und
 30 das Phasenvolumen-Verhältnis von Block C_A zu Block $C_{B/A}$ so gewählt ist, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1 bis 40 Vol.% und der Gewichtsanteil des Dien im gesamten Blockcopolymerisat weniger als 50 Gew.-% beträgt,
 wobei der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens, bezogen auf die Summe an 1,2- und 1,4-cis/trans-Verknüpfungen, unterhalb von 15% liegt,
 35 und
 (D) 0–300 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A) bis (C), eines Polycarbonats,
 (E) 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.
 40 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, wobei als Komponente (A) ein Ppropfcopolymerisat mit einer Ppropfgrundlage (a₁₂) eingesetzt wird.
 45 3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Komponente (C) der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens, bezogen auf die Summe an 1,2- und 1,4-cis/trans-Verknüpfungen, unterhalb von 12% liegt.
 50 4. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Komponente (C) die Glasübergangstemperatur T_g des Blocks C_A über 50°C und die des Blocks $C_{B/A}$ unter 5°C liegt.
 55 5. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Komponente (C) das vinylaromatische Monomere ausgewählt ist aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, 1,1-Diphenylethylen sowie Mischungen dieser Verbindungen und das Dien aus Butadien, Isopren, Piperylen, 1-Phenylbutadien sowie Mischungen dieser Verbindungen.
 6. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in denen die Komponente (C) durch eine der allgemeinen Formeln 1 bis 11 dargestellt wird:
 60 $(C_A-C_{(B/A)})_n$ (1)
 $(C_A-C_{(B/A)})_n-C_A$ (2)
 $C_{(B/A)}-(C_A-C_{(B/A)})_n$ (3)
 $X-[(C_A-C_{(B/A)})_n]_{m+1}$ (4)
 $X-[(C_{(B/A)}-C_A)_n]_{m+1}$ (5)
 $X-[(C_A-C_{(B/A)})_n-C_A]_{m+1}$ (6)
 $X-[(C_{(B/A)}-C_A)_n-C_{(B/A)}]_{m+1}$ (7)
 $Y-[(C_A-C_{(B/A)})_n]_{m+1}$ (8)
 $Y-[(C_{(B/A)}-C_A)_n]_{m+1}$ (9)
 $Y-[(C_A-C_{(B/A)})_n-C_A]_{m+1}$ (10)

DE 198 58 141 A 1

Y-[(C_(B/A)-C_A)_n-C_(B/A)]_{m+1} (11) wobei C_A für den vinylaromatischen Block und C_(B/A) für die Weichphase, also den statistisch aus Dien- und vinylaromatischen Einheiten aufgebauten Block steht, X den Rest eines n-funktionellen Initiators, Y den Rest eines m-funktionellen Kopplungsmittels und m und n natürliche Zahlen von 1 bis 10 bedeuten.

7. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Komponente (C) das Molekulargewicht des Blocks C_A zwischen 1000 und 200 000 liegt und das des Blocks C_(B/A) zwischen 2000 und 250 000 [g/mol].

8. Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten nach an sich bekannten Mischverfahren gemischt werden.

9. Verwendung der thermoplastischen Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Folien, Formkörpern und Fasern.

10. Formkörper erhältlich unter Verwendung der thermoplastischen Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -